

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :
Sung II OH :
U.S. Patent Application No. *Not yet assigned* : Group Art Unit: *Not yet assigned*
Filed: *Herewith* : Examiner: *Not yet assigned*

For: CERAMIC SLURRY COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING THIN GREEN SHEET BY EXTRUSION, AND ELECTRONIC DEVICE FABRICATED USING THE GREEN SHEET

CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims, in the present application, the priority of ***Korean Patent Application No. 2003-39938***, filed June 19, 2003. The certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

LOWE HAUPTMAN GILMAN & BERNER, LLP

Benjamin J. Hauptman
Registration No. 29,310

1700 Diagonal Road, Suite 310
Alexandria, Virginia 22314
(703) 684-1111 BJH/etp
Facsimile: (703) 518-5499
Date: September 22, 2003



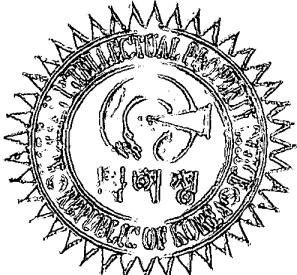
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

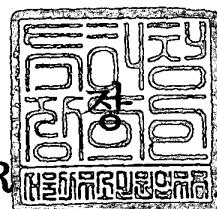
출원번호 : 10-2003-0039938
Application Number

출원년월일 : 2003년 06월 19일
Date of Application JUN 19, 2003

출원인 : 삼성전기주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.



2003 년 09 월 02 일



특허청

COMMISSIONER

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.06.19
【국제특허분류】	C08K 3/00
【발명의 명칭】	세라믹 슬러리 조성물과 압출에 의한 박막의 그린 시트 제조방법 및 이를 이용한 전자소자
【발명의 영문명칭】	CERAMIC SLURRY COMPOSITION, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THE THIN FILM GREEN SHEET BY EXTRUSION AND ELECTRONIC DEVICE USING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전기 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001806-4
【대리인】	
【성명】	손원
【대리인코드】	9-1998-000281-5
【포괄위임등록번호】	2002-047982-8
【대리인】	
【성명】	김성태
【대리인코드】	9-1999-000487-4
【포괄위임등록번호】	2002-047987-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오성일
【성명의 영문표기】	OH, Sung Il
【주민등록번호】	700517-1057411
【우편번호】	151-055
【주소】	서울특별시 관악구 봉천5동 드림타운 삼성아파트 135동 1302호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
손원 (인) 대리인
김성태 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	2	면	2,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	8	항	365,000	원
【합계】			396,000	원
【첨부서류】			1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 세라믹 슬러리 조성물과 압출에 의한 박막의 그린시트 제조방법 및 이를 이용하는 전자소자에 관한 것이다. 본 발명의 세라믹 슬러리 조성물은, 세라믹 분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용제 40~75중량%를 포함하여 조성된다. 또한, 이 세라믹 슬러리 조성물에는 평균분자량 400,000이하의 폴리머가 1~5중량% 추가로 포함된다. 또한, 본 발명에서는 상기한 세라믹 슬러리 조성물을 압출-연신공정을 통해 그린시트를 제조하는 방법이 제공된다. 이 그린시트를 이용한 전자소자 역시 제공된다. 본 발명에 따르면 두께 $10\mu\text{m}$ 이하의 그린시트가 얻어지며, 이 그린시트는 40층 이상으로 적층되어도 층간크랙이 발생하지 않으며, 필로잉현상도 발생하지 않는다.

【대표도】

도 2

【색인어】

그린시트, 압출, 연신, 폴리머, 세라믹분말, 폴리올레핀

【명세서】**【발명의 명칭】**

세라믹 슬러리 조성물과 압출에 의한 박막의 그린시트 제조방법 및 이를 이용한 전자소자{CERAMIC SLURRY COMPOSITION, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THE THIN FILM GREEN SHEET BY EXTRUSION AND ELECTRONIC DEVICE USING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 그린시트와 내부전극의 압착공정에서 반발력을 나타내는 모식도이며,

도 2는 수소결합 작용기를 갖는 폴리머가 접착력에 미치는 영향을 나타내는 모식도이며,

도 3은 필로잉 현상을 비교한 모식도로서,

도 3(a)는 종래의 전자소자(필로잉 현상 발생)

도 3(b)는 본 발명의 전자소자(필로잉 현상 미발생)이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 압출-연신공정에 의해 박막의 그린시트로 제조될 수 있는 세라믹 슬러리 조성물과 이를 이용하는 전자소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 10 μm 이하의 박막의 그린시트로서 40층 이상으로 적층가능한 세라믹 슬러리 조성물과 압출에 의한 그린시트 제조방법 및 이를 이용하는 전자소자에 관한 것이다.

<7> 일반적으로, MLCC(Multilayer Ceramic Capacitor), 칩인더터 등의 칩부품들은 세라믹 그린시트와 내부전극층을 교대로 적층한 다음, 이를 압착하고 소결하여 제조된다.

<8> 세라믹 그린시트는 테이프 캐스팅법에 의해 제조된다. 테이프 캐스팅법은 세라믹 분말이 균일하게 분산된 슬러리 용액을 디코터 또는 닉터블레이드 등에 의해 기저 필름 위에 얇게 코팅한 후 건조시켜 그린시트를 제조한다.

<9> 수십 μm 이하로 박막의 그린시트를 테이프 캐스팅법에 의해 제조하기 위해서는 세라믹 슬러리의 점도가 매우 낮아야 한다. 그런데, 슬러리의 점도가 낮을 경우 기저필름상에 코팅된 필름의 형상 유지력이 저하되어 시트의 두께 등이 불균일 해지게 된다. 또한, 박막의 그린시트를 기판에서 제거할 때, 그린시트의 강도가 약하여 찢어지는 등의 파손이 일어나게 된다. 또한, 박막의 그린시트의 적층도 어렵게 된다.

<10> 결국, 적층공정에서 그린시트의 파손을 방지하기 위해서는 바인더로 사용하는 고분자 폴리머의 분자량을 크게 해야 한다. 그러나, 폴리머의 분자량이 클 경우 박막으로 그린시트를 제조하기 어려울 뿐 아니라 폴리머의 용제에 대한 용해도가 감소되어 불균일한 겔상태의 폴리머 입자들이 형성되어 칩부품 제작시 불량의 원인이 된다.

<11> 따라서, 국제공개공보 WO 91/01346호에서는 압출-연신공정으로 제조할 수 있는 그린시트가 제안되어 있다. 이 선행기술에서는 세라믹분말과 분자량 400,000이상의 폴리머와 이 폴리머의 젤화를 위한 용제로 조성되는 슬러리를 압출-연신하여 두께가 25 μm 이하의 그린시트를 제조하고 있다. 압출-연신공정에서는 기판을 사용하지 않고 시트를 제조하기 때문에 테이프 캐스팅법에 비해 균일한 두께로 시트를 얻을 수 있다.

<12> 이 선행기술에서는 초고분자량의 폴리머를 이용하여 그린시트를 제조하고 있다. 따라서, 폴리머의 높은 탄성률과 비극성 성질 때문에 적층 및 압착시 층간 접착력이 낮아지는 문제가 있다. 결국, 이 그린시트를 적층하고 소결하는 열처리 과정을 거치면 세라믹 그린시트 층간에서 크랙이나 디라미네이션이 발생하여 칩 부품의 성형이 어렵게 된다.

<13> 최근 들어 전자제품의 소형화와 고기능화 추세에 따라 칩부품(전자소자)의 소형화가 요구되면서 그린시트 또한 10 μm 이하의 박막이면서 40층이상으로의 적층이 요구되고 있다. 그런데, 상기한 선행기술에 의해 제조한 그린시트는 층간 접착력이 낮아 층간에서 크랙이 발생하므로 40층이상으로 적층이 요구되는 칩부품에는 적용하기 어렵다. 또한, 전자소자의 고기능화를 위해 적층수를 40층 이상으로 증가시키는 경우에 필로잉 현상이 나타나는 문제가 있다. 필로잉 현상은 그린시트와 내부전극을 적층하고 압착하는 동안에 내부 전극이 제공되지 않는 부분 또는 상대적으로 소량이 제공된 마진(margin) 영역이 전극이 제공되는 활성

(active)영역 보다 높이가 낮아져 활성영역이 볼록해지는 것을 의미한다(도 3a).

이러한 필로잉 현상이 일어나면 칩의 외형이 변형되는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명은 상기 종래기술의 문제를 해결하기 위한 것으로, 층간 접착력의 증대로 박막의 그린시트를 수십층 이상으로 적층할 수 있는 그린시트용 세라믹 슬러리 조성물을 제공하는데, 그 목적이 있다.

<15> 또한, 내부전극이 형성되는 부위가 볼록해지는 필로잉 현상을 해결할 수 있으며 소성시 크랙이나 디라미네이션이 발생하지 않는 그린시트용 세라믹 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

<16> 나아가, 압출-연신공정에 의해 그린시트를 제조하는 방법을 제공하는데, 다른 목적이 있다. 또한, 이 그린시트를 이용하는 전자소자를 제공하는데, 또 다른 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 세라믹 슬러리 조성물은,

<18> 세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용제 40~75중량%를 포함하여 조성된다

<19> 또한, 본 발명의 세라믹 슬러리 조성물은,

<20> 세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합

가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용제 40~75중량%, 평균분자량 400,000

이하의 폴리머 1~5중량%를 포함하여 조성된다.

<21> 본 발명에서 상기 평균분자량 400,000이상을 고분자 폴리머, 400,000이하를

저분자 폴리미라 표현하는데, 이들 폴리머는 폴리올레핀이 대표적이다.

<22> 또한, 상기 수소결합 가능한 작용기는 -OH, -COOH, -COOCH₃, -NH₂, -NHC₂O의

그룹에서 선택된다. 그러한 예로서, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌-아크릴산 공중

합체, 에틸렌-에틸아크릴 공중합체, 에틸렌-메틸아크릴 공중합체, 에틸렌-메틸아

크릴 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리락트산, 폴리비닐부티랄, 폴

리비닐알코올, 폴리비닐아민, 아민유도체 고분자, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리

아미드가 있다.

<23> 또한, 본 발명의 그린시트 제조방법은, 세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량

400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2

중량%, 용제 40~75중량%를 포함하는 세라믹 슬러리를 압출하여 압출시트를 얻고,

이 시트를 연신하는 것이다.

<24> 또한, 본 발명의 그린시트 제조방법은,

<25> 세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용제 40~75중량%, 평균분자량 400,000이하의 폴리머 1~5중량%를 포함하는 세라믹 슬러리를 압출하여 압출시트를 얻고, 이 시트를 연신하는 것이다.

<26> 또한, 본 발명의 전자소자는,

<27> 유전체 세라믹층과 상기 유전체 세라믹층 사이에 형성된 내부전극 및 상기 내부 전극에 전기적으로 접속된 외부전극을 포함하는 전자소자에 있어서,

<28> 상기 유전체 세라믹층은 본 발명의 세라믹 슬러리를 압출하고, 연신하여 제조된 두께가 $10\mu\text{m}$ 이하의 그린시트를 40층 이상 적층된 것이며, 상기 내부전극은 도전 성분을 포함하여 구성된다. 도전성분의 예로는 Ni 등이 있다.

<29> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<30> 폴리올레핀과 같은 고분자량의 폴리머는 비극성 성질로 인해 금속, 세라믹 E등의 이종 물질간 뿐만 아니라 폴리올레핀 간에도 접착력이 낮다. 따라서, 폴리 올레핀이 포함된 그린시트를 적층하여 소결시 낮은 접착력으로 인해 층간에서 크 랙 및 디라미네이션이 발생할 수 있는 것이다. 본 발명자들은 층간 접착력을 높 이기 위한 방안에 대해 연구하는 과정에서 수소결합력을 부여할 수 있는 폴리머

를 혼합하는 경우 그린시트간 접착력이 향상될 뿐 아니라 압출된 시트를 연신하는 공정에서 연신비를 최대로 할 수 있는 효과에 주목하게 되었다.

<31> 또한, 평균분자량 400,000 이상의 폴리머는 그린시트를 압출-연신공정으로 제조하는 것을 가능하게 하지만, 연신을 하게 되면 탄성계수(Young's Modules)가 수십에서 수백 GPa에 달하게 된다. 이와 같이 큰 기계적 물성은 기존의 테이프 캐스팅 방법에 의해 그린시트를 제작할 때 사용되는 기저필름 없이(support free 또는 self supporting)도 파손되지 않는 박막의 필름 성형 및 적층 공정이 가능하게 한다. 그러나, 폴리올레핀의 큰 탄성율은 도 1과 같이 그린시트와 내부전극을 적층하여 압착할 때 전극층위에서 반발력이 작용하게 되어 전극층이 그린시트 내로 함몰되기 어렵게 되며 반발력에 의해 층간 접착력도 저하되게 된다. 또한, 균일한 필름제조도 어렵게 한다. 따라서, 본 발명자들은 이를 해결하기 위해 노력한 결과, 초고분자량 폴리머와 상대적으로 분자량이 낮은 폴리머를 함께 사용하면 연신된 초고분자량 폴리머의 큰 탄성율에 의한 전극층과의 반발력을 완화시켜 전자소자 제작시 적층성을 향상 시킬 수 있다는 점을 알게 되었다.

<32> 본 발명의 세라믹 슬리리 조성물에 대해 설명한다.

<33> [세라믹 분말]

<34> 본 발명의 세라믹 분말은 유전체 세라믹분말, 페라이트 세라믹분말, 자성체 세라믹분말, 압전체 세라믹분말, 절연체 세라믹 분말 등을 이용할 수 있다. 유전체

세라믹 분말로는 티타산 바륨계, 티탄산 스트론튬계, 티탄산 납계의 세라믹 분말을 예로 들 수 있다. 절연체 세라믹 분말에는 실리카를 예로 들 수 있다. 세라믹 분말은 최상의 평坦한 표면을 얻기 위하여 미세한 분말을 이용한다. 본 발명에서는 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 의 입자 직경의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 세라믹 분말의 함량은 20~50중량%가 바람직하다. 세라믹이 20중량% 미만일 경우에는 최종 제품의 충진밀도가 낮아지기 때문에 기공(pore)등이 발생하여 제품 불량을 초래하게 된다. 50중량% 초과의 경우에는 상대적으로 폴리머의 함량이 적어져서 그린 시트의 강도가 약해져서 성형이 곤란하다.

<35> [폴리머]

<36> 본 발명에서 폴리머는 폴리올레핀이 대표적이다. 폴리올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리이소부틸렌 등을 예로 들 수 있다. 폴리머는 평균분자량이 400,000 이상의 고분자량 폴리머(간단히 '고분자량 폴리머'라고도 함)를 단독으로 사용할 수도 있고, 평균분자량 400,000이하의 저분자량 폴리머(간단히 '저분자량 폴리머'라고도 함)를 함께 사용할 수도 있다. 저분자량 폴리머의 복합사용은 연신된 고분자량 폴리머의 큰 탄성을에 의한 전극충과의 반발력을 완화 시켜 전자소자 제조시의 적층성을 향상시킬 수 있다.

<37> 고분자량 폴리머는 2~10중량%가 바람직하다. 고분자량 폴리머의 함량이 2중량% 미만의 경우에는 시트성형이 어렵다. 고분자량 폴리머의 함량이 10중량% 초과의 경우에도 시트성형이 어렵고 소결시 세라믹 치밀도가 감소된다.

<38> 저분자량 폴리머를 함께 사용하는 경우에는 그 함량은 1~5중량%가 바람직하다. 저분자량 폴리머의 함량이 1중량% 이상되어야 고분자량 폴리머의 반발력에 의한 충간 크랙의 발생 우려가 없어지며 고적층시 필로잉 발생이 방지된다. 저분자량 폴리머의 함량이 5중량%를 초과하는 경우에는 시트강도가 저하된다.

<39> [수소결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머]

<40> 수소결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머는 도 2에서와 같이 수소결합력을 부여하여 그린시트간 접착력을 향상시킨다. 또한, 압출시트를 연신하는 공정에서 연신비를 최대로 할 수 있는 효과를 제공한다.

<41> 수소결합 작용기를 갖는 폴리머에서 상기 작용기는 -OH, -COOH, -COOCH₃, -NH₂, -NHCO- 등이다. 수소결합 작용기를 갖는 폴리머로는 폴리비닐아세테이트, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴 공중합체, 에틸렌-메틸아크릴 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리락트산, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아민, 아민유도체 고분자, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리아마이드 등이 있다.

<42> 수소결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머의 함량은 0.1~2중량%가 바람직하다. 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머의 함량이 0.1중량% 미만의 경우에는 수소결합 효과의 미비로 그린시트 충간 크랙이 발생하고, 2중량% 초과하는 경우에는 시트의 점착성 증가로 시트의 핸들링이 어렵다.

<43> [폴리머의 겔화를 위한 용제]

<44> 분자량이 큰 폴리머는 용융상태에서도 흐름성이 거의 없다. 따라서, 이러한 폴리머들은 고온에서 용제와 혼련시켜 겔(Gel)형성후 용융 흐름성을 향상시켜 압출成型한 다음, 증발 및 추출공정을 통해 용제를 제거하게 된다.

<45> 본 발명에서도 고분자량의 폴리머를 겔로 만들기 위해 용제를 사용한다. 용제로는 파라핀(paraffine), 다카하이드로 나프탈렌(decahydronaphthalene), 테트라하이드로 나프탈렌(tetrahydronaphthalene), 나프타(naphtha), 미네랄 스프리트(mineral spirite), 톨루엔(toluen), 자일렌(xylene), 헥산(hexane), 클로로포름(chloroform) 또는 그 혼합물이 사용될 수 있다.

<46> 본 발명에서 용제의 함량은 40~75중량%가 바람직하다. 용제의 함량이 40중량% 미만의 경우에는 압출온도를 높여야 하는데 온도가 높으면 고분자가 분해되

어 시트성형이 어렵다. 또한, 용제의 함량이 75중량%를 초과하는 경우에는 압출되는 시트가 균일하게 형상을 유지하기 어려워 시트 성형이 어렵다.

<47> [기타 첨가제]

<48> 본 발명의 세라믹 슬러리 조성물에는 분산제, 습윤제 등이 포함될 수 있으며, 첨가제의 함량은 0.01~1중량%가 바람직하다.

<49> 이하, 본 발명에 따라 그린시트의 제조방법과 전자소자에 대해 설명한다.

<50> 그린시트는 세라믹 슬러리를 압출공정과 연신공정을 통해 제조된다. 이를 공정별로 설명한다.

<51> [슬러리 제조공정]

<52> 먼저, 세라믹 분산용액을 제조한다.

<53> 세라믹분말은 용매와 적당한 분산제를 혼합하여 분산시킨다. 용매로는 데카린이나 파라핀 오일과 같은 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbone)나 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbone)을 예로 들 수 있다. 비드밀, 볼밀 또는 어놀라이터, 페인트 쉐이커, 샌드밀 등을 이용해 분산시킬 수 있다. 세라믹 분말의 분산 공정에서 분쇄력이 과도하게 크면 세라믹 분말이 손상된다. 이에 따라 세라믹 분말의 결정성이 저하되거나 비표면적이 증가하여 소정의 전기적 특성을 얻기가 어려워진다. 따라서 이를 방지하기 위해 충돌에너지에 의한 세라믹의 분산을

적당히 실시한 후 이를 테이퍼(taper)형으로 된 통로(tapered channel)에서 고압을 가하여 빠르게 통과시키는 고압 분산 공정을 실시할 수도 있다.

<54> 다음으로, 세라믹슬러리를 제조한다.

<55> 세라믹 분산 용액과 고분자량 폴리머(또는 저분자량 폴리머) 그리고, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머와 용제를 혼합하여 슬러리를 제조한다. 경우에 따라 첨가제를 첨가한다.

<56> [그린시트 제조공정]

<57> 상기에서 얻은 세라믹 슬러리를 압출에 의해 그린시트로 성형한다. 먼저, 본 발명의 조성물을 압출기에 넣어 젤화시킨다. 젤상의 혼합물을 압출시켜 필름 형태로 성형하여 시트를 얻은 다음, 급냉하여 젤 결정상이 되게 한 후 건조시킨다.

<58> 압출기는 150 ~ 200°C가 바람직하며, 압출기의 다이(T-die 또는 Coat hanger-die)는 160 ~ 180 °C로 설정하는 것이 바람직하다.

<59> 건조된 시트는 연신처리한다. 연신처리는 이축방향 및 단일축방향으로 모두 신장될 수 있다. 이축방향 연신처리(biaxial stretching)에서 길이방향과 폭방향으로 연신비를 같게 할 수도 있으며, 폭방향 보다 길이방향으로 연신비를 더 크게 할 수도 있고 그 반대로도 할 수 있다. 길이방향과 폭방향 연신을 교대로 실시할 수도 있으나, 동시에 이축방향의 연신을 행하는 것이 바람직하다. 이축 방향의 연신은 70 ~ 200 °C에서 행하는 것이 바람직하다.

<60> 그 다음으로 잔류 용제를 추출 등의 방법으로 제거시킨후 건조시켜 미세기 공을 갖는 수 μm 의 두께의 그린시트로 제조한다.

<61> [전자소자 제조]

<62> 제조된 그린시트 전극층을 형성한 다음 다시 그린시트를 열압착하는 방법을 통해 원하는 층수로 적층한다. 적층후에는 가소 및 소결과정을 거쳐 전자소자를 제작한다.

<63> 본 발명에 따라 압축-연신공정에 의해 제조되는 그린시트는 내부에 많은 기공이 존재하게 되어 밀도가 낮다. 밀도가 낮은 것과 함께 저분자량의 폴리머의 사용에 의해 필로잉 현상을 방지할 수 있다.

<64> 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다.

<65> [실시예 1]

<66> ICI Hypermer KD-3의 분산제와 Chevron ornite의 OLOA1200의 습윤제를 디카하이드로 나프탈렌(decahydronaphthalene)의 용제1에 용해시켰다(용제1의 1차 사용).

<67> 상기와 같이 용해시킨 후 직경 0.4 μm 의 티탄산바륨을 첨가하여 바스켓 밀을 통해 3시간 동안 분산 시켰다. 위 분산용액 내에 디카하이드로 나프탈렌

(decahydronaphthalene)의 용제1(용제1의 2차 사용) 또는 파라핀 오일의 용제2를 첨가하여 서서히 교반시키면서 폴리머들을 첨가하여 1시간동안 교반시켜 슬러리 용액을 제조한다. 이때, 슬러리의 혼합비는 표 1에 나타나 있다.

<68> 【표 1】

구분	슬러리 조성물(중량부)								
	분산제	습윤제	세라믹 분말	용제1		용제2	고분자량 폴리머	저분자량 폴리머	수소결합 작용기를 갖는 폴리머
				1차 사 용	2차 사 용				
발명 예1	0.9	0.3	90	30	30	30	7.5	3.0	0.5
비교 예1	0.9	0.3	90	30	60		10		
발명 예2	0.9	0.3	90	30	60		7.5	3.0	0.5
발명 예3	1.1	0.3	90	30	60		10		0.5
고분자량 폴리머: 평균분자량 3,500,000의 Ticona GUR 4012(발명 예1, 비교 예 1), 평균분자량 5,000,000의 Ticona GUR 4186(발명 예2, 발명 예3) 저분자량 폴리머: 평균분자량 300,000~400,000의 TR570 수소결합 작용기를 갖는 폴리머: Polyvinylacetate(발명 예1, 발명 예3), EVA(발명 예2)									

<69> 이와 같이 슬러리 용액을 서서히 교반시키면서 펌프(melt pump)와 코트 헹거 다이(coat hanger-die)가 부착된 트윈 스크류 압출기 에 투입시켜 젤화 및 압출 필름을 제조한다. 이때 압출기의 온도는 100 ~ 220 °C로 설정하고 다이의 온도는 170°C로 설정하였다. 압출된 시트를 즉시 수냉욕에 통과시켜 젤결정을 형성한 후 부분건조 시킨후 110 °C에서 10 X 10 연신비로 2축 연신시킨 후 헥산(hexane) 용액을 통과시켜 필름 내부의 잔류용제를 제거하여 10 μm 두께를 갖는 그린시트를 제조하였다.

<70> 제조된 그린시트를 절단하여 single layer의 그린시트를 준비한 후 이를 130 °C, 5 MPa로 3분 동안 압착하여 20층 적층하여 커버 시트(curver sheet)를 제조하였다. 제조된 커버시트를 고정시킨 후 절단된 single layer의 그린시트 1장을 130 °C, 8 MPa로 5초 동안 가압착 한 후 스크린 인쇄를 이용 전극층 형성후 70°C에서 5분간 건조하였다. 위 과정을 400번 반복하여 400 층의 활성층(active layer)을 형성한 후 커버시트를 압착한 후 다이싱(dicing) 및 트리밍(trimming) 하여 소결전 전자소자를 제작하였다. 다음으로, 질소 분위기에서 바인더 가소후 약 환원 분위기에서 소결과정을 거쳐 전자소자를 제조하였다.

<71> 제조된 전자소자의 시트간 접착강도를 측정하여 표 2에 나타내는 한편, 필로링현상을 육안으로 관찰하였다.

<72> 【표 2】

구분	시트간 접착강도(kgf/cm)
발명예1	21
비교예1	7
발명예2	18
발명예3	14

<73> 표 2에 나타난 바와 같이, 세라믹 슬러리에 수소결합 작용기를 갖는 폴리머를 혼합한 발명예3의 경우에 그렇지 않은 비교예 1에 비해 시트간 접착강도가 2 배이상 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 저분자량의 폴리머를 함께 혼합한 발명예(1, 2)의 경우에 시트간 접착강도는 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있었다

<74> 한편, 비교예1에서는 도 3(a)에서와 같이 마진영역 보다 활성영역이 블록해지는 필로링현상이 육안으로 확인되었다. 이에 반해, 발명예(1~3)의 경우에 필로링현상이 육안으로 관찰되지 않았다.

【발명의 효과】

<75> 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 압출-연신공정을 통해 그린시트를 제조하므로 테이프 캐스팅공정과는 달리 기판(기저필름)이 필요 없다. 또한, 세라믹 슬러리 조성물을 젤형성 후 용제를 제거하게 되므로 기공을 갖는 저밀도 그린시트로 성형이 가능하다. 따라서, 압착시 내부전극층에 접하는 그린시트가 함몰되어 필로잉 현상이 방지된다. 또한, 수소결합 가능한 폴리머를 사용함에 의해 충간 접착력이 개선된다. 나아가, 고분자량 폴리머와 저분자량 폴리머의 혼합사용으로 전극층간의 반발력이 감소되고 그린시트 성형성이 개선된다. 또한, 저분자량 폴리머와 수소결합 가능한 폴리머가 가소제 역할을 하여 고분자 폴리머의 연신성이 개선된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

세라믹 슬러리 조성물에 있어서,
세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합
가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용체 40~75중량%를 포함하여 조성되는
세라믹 슬러리 조성물.

【청구항 2】

세라믹 슬러리 조성물에 있어서,
세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합
가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용체 40~75중량%, 평균분자량 400,000
이하의 폴리머 1~5중량%를 포함하여 이루어지는 세라믹 슬러리 조성물.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리올레핀임을 특징으로 하는 세
라믹 슬러리 조성물.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 수소결합 가능한 작용기는 -OH, -COOCH₃,
-COOH, -NH₂, -NHC0의 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 세라믹 슬러리 조성물.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 수소결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머는 폴리비닐아세테
이트, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴 공중합체, 에틸렌-메틸아크

릴 공중합체, 에틸렌-메틸아크릴 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리
락트산, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐아민, 아민유도체 고분자,
폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리아마이드의 그룹에서 선택된 1종이상임을 특징으로
하는 세라믹 슬러리 조성물.

【청구항 6】

세라믹분말과 폴리머를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물로 되는 박막의 그린시트
를 제조하는 방법에 있어서,

상기 세라믹 슬러리 조성물은, 세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상
의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용제
40~75중량%를 포함하고,

상기와 같이 조성되는 세라믹 슬러리를 압출하여 압출시트를 얻고, 이 시트를 연
신하는 것을 특징으로 하는 압출에 의한 박막의 그린시트 제조방법.

【청구항 7】

세라믹분말과 폴리머를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물로 되는 박막의 그린시트
를 제조하는 방법에 있어서,

상기 세라믹 슬러리 조성물은, 세라믹분말 20~50중량%, 평균분자량 400,000이상
의 폴리머 2~10중량%, 수소 결합 가능한 작용기를 갖는 폴리머 0.1~2중량%, 용제
40~75중량%, 평균분자량 400,000이하의 폴리머 1~5중량%를 포함하고,

상기와 같이 조성되는 세라믹 슬러리를 압출하여 압출시트를 얻고, 이 시트를 연
신하는 것을 특징으로 하는 압출에 의한 박막의 그린시트 제조방법.

출력 일자: 2003/9/6

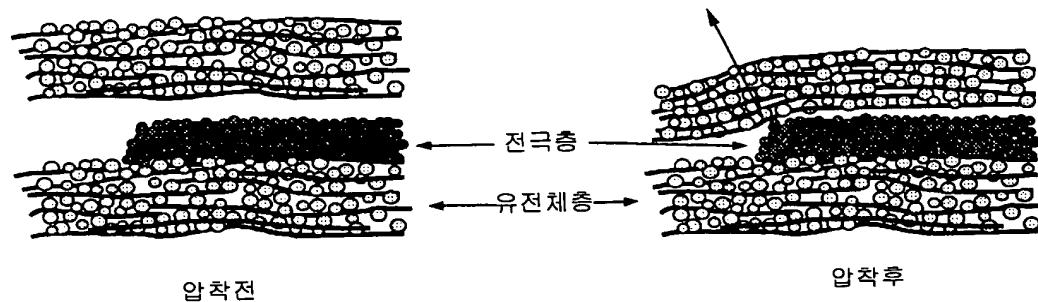
1020030039938

【청구항 8】

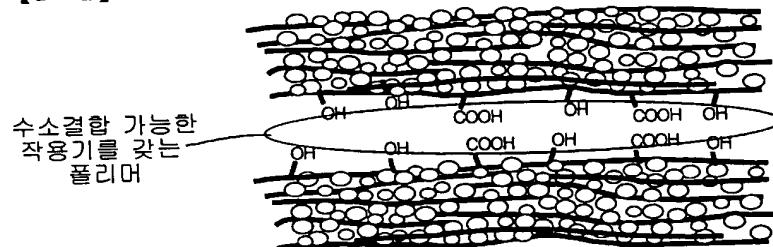
유전체 세라믹층과 상기 유전체 세라믹층 사이에 형성된 내부전극 및 상기 내부 전극에 전기적으로 접속된 외부전극을 포함하는 전자소자에 있어서,
상기 유전체 세라믹층은 제7항 또는 제8항에서 얻은 두께 $10\mu\text{m}$ 이하인 그린시트를
40층이상으로 적층되고, 상기 내부전극은 도전성분을 포함하는 것을 특징으로
하는 전자소자.

【도면】

【도 1】

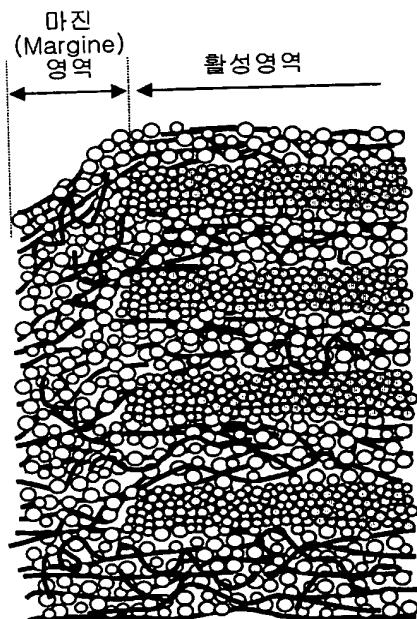


【도 2】



【도 3】

(a)



(b)

